

## 廢氣處理

# 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制 及控制方法

王雅玢\*

## 摘要

戴奧辛及呋喃 (polychlorinated dibenzo-p-dioxins 及 polychlorinated dibenzofurans, 簡稱PCDD/PCDF) 為芳香族有機化合物之一類，因其劇毒性，而廣受大眾矚目。空氣中PCDD/PCDF的污染源很多，但都市垃圾焚化爐、醫療廢棄物焚化爐及汽機車的排放為最主要的污染源。PCDD/PCDF不屬於自然環境中之組成，但其一旦形成之後就相當穩定，且會於自然界中累積。垃圾焚化爐是目前台灣處理垃圾的主要趨勢，但其排氣中究竟含有多少PCDD/PCDF都是有待我們深入探討的。本文簡介垃圾燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法，最後介紹一燃燒垃圾衍生燃料(refuse derived fuel, RDF)之模型焚化爐，期能藉著控制焚化爐的操作參數，而達到改善PCDD/PCDF排放之目的。

### 【關鍵字】

1. 戴奧辛／呋喃(PCDD/PCDF)
2. 形成機制(mechanism)
3. 垃圾焚化爐(waste incinerator)
4. 有害廢棄物(hazardous waste)
5. 垃圾衍生燃料(RDF)

---

\*中興電工機械股份有限公司建工處工程師

## 2 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

### 一、前　　言

PCDD/PCDF的污染問題在近幾年來已引起全世界的注目，2,3,7,8-TCDD天竺鼠致死劑量 $0.6 \mu\text{g/kg}$ 是目前所發現最具毒性的化合物<sup>(2)</sup>。它們並不是由製造或合成而產生的，亦不屬於大自然組成的一部分，它們可能是各種程序中（如燃燒）所伴隨的附產品<sup>(2)</sup>。

氣流傳輸是PCDD/PCDF排放至環境中的主要途徑，再經過空氣、水或食物鏈的累積轉移至底泥、土壤和人體之中<sup>(10,11)</sup>。PCDD/PCDF主要的污染源可分成下列三項<sup>(8)</sup>：

#### 1.燃燒

大規模系統：都市垃圾焚化

　　有害廢棄物焚化

　　燃燒石化燃料之發電廠

小規模系統：私人加熱系統或壁爐機動車的排氣

#### 2.工業製程

化學工廠：製氯酚及其衍生物

　　製造氯苯和取代基氯苯

　　合成脂肪族含氯化合物

　　製造無機物含氯化合物

　　使用氯化的催化劑和溶劑的製程

其　　它：紙漿和造紙廠

　　金屬精鍊及熔融廠

#### 3.傾棄、意外事件和殘留物

有害廢棄物處置廠

受污染的區域

廢油、飛灰

五氯酚處理過的木材

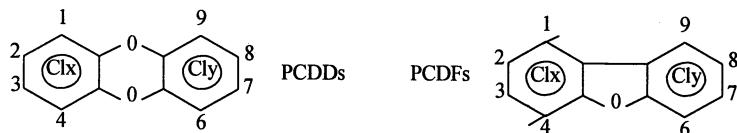
殺蟲劑製造及使用的場所

Eltzer and Hites曾提出控制的大氣中PCDD/PCDF的相態（氣態或粒狀態）主要與大氣中的溫度及化合物的蒸氣壓有關。像氯化程度較低的PCDD/PCDF具較高的蒸氣壓，所以它們在氣態的分佈上佔較多數的比例<sup>(3)</sup>。這在Czuczwa and Hites的實驗結果中亦見相同的結論。分析由旋風集塵器(cyclone)及靜電集塵器(ESP)所收集之飛灰結果指出：八氯取代的戴奧辛(octa chloro di-benzo-p-dioxin簡稱OCDD)在ESP中含量高過cyclone，因廢氣經過cyclone的溫度較高，蒸氣壓較高之PCDD即先行揮發，至廢氣再通過ESP時，因溫度低而造成冷凝，故粒狀態上所測得的多氯取代基PCDD含量就高<sup>(1)</sup>。

另外在Czuczwa and Hites的另一篇報告中，可以發現八氯取代的OCDD在空氣粒狀態及五大湖底泥中佔了絕對優勢。且因為低氯取代的PCDD的高蒸氣壓及較OCDD高水溶性的特性，所以它們在空氣顆粒上及水中的濃度較之OCDD來得低，再者，低氯取代的PCDD擁有較長的C-H鍵，因此它們可能較容易受光、生物或化學分解<sup>(2)</sup>。本篇報告將分別介紹PCDD/PCDF的物化特性、生成機制、濃度分佈、管制標準及控制方式。

## 二、PCDD/PCDF之物化特性

PCDD/PCDF的構造圖如下所示<sup>(12)</sup>：



PCDD有75種同分異構物，PCDF有135種同分異構物，因氯在苯環上的位置不同而異，衍生物分佈及數量如表1所示<sup>(14)</sup>。PCDD/PCDF皆具相當之毒性，在其異構物中最活潑及最具急毒性的是指具4~6個氯取代基，且其取代基幾乎位於同一平面之PCDD/PCDF，如表2所示<sup>(12)</sup>，其不屬於自然環境中之組成，因其不屬於自然環境中之組成，大部分為化學製程或燃燒過程之副產品，故其形成量一般都不高，但一旦形成之後就相當穩定，且會於自然界中累積，其中最

#### 4 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

受人矚目者為2,3,7,8-TCDD，此化合物係目前毒性試驗中，致死劑量最低者，此純化合物在室溫下為無色晶狀固體，其物化特性列於表3<sup>(13)</sup>。

表1 PCDD/PCDF之衍生物分佈與數量

氫離子數目	PCDD之同分異構物數目	PCDF之同分異構物數目
1.(Mono)	2	4
2.(Di)	10	16
3.(Tri)	14	28
4.(Tetra)	22	38
5.(Penta)	14	28
6.(Hexa)	10	16
7.(Hepta)	2	4
8.(Octa)	1	1
衍生物總計	75	135

表2 急毒性之PCDD/PCDF

PCDD	PCDF
2,3,7,8-Tera-CDD	2,3,7,8-Tetra-CDF
1,2,3,7,8-Penta-CDD	1,2,3,7,8-Penta-CDF
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	2,3,4,7,8-Penta-CDF
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF
	1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF
	2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF

PCDD/PCDF於自然界中生物分解非常緩慢，且因其低蒸汽壓故不易揮發，一般而言，含氯量越少之PCDD/PCDF，其蒸汽壓較含氯量多之PCDD/PCDF為高，再者，PCDD/PCDF吸附於土壤顆粒之能力強，除非土壤受侵蝕，否則不易移動或滲漏至地下水及地表水中<sup>(13)</sup>。

表3 TCDD之物化特性

Empirical formula	$C_{12}H_4Cl_4O_2$
Percent by weight,(%)	
Carbon	44.7
Oxygen	9.95
Hydrogen	1.25
Chlorine	44.1
Molecular weight	322
Vapor pressure, (mmHg at 25°C)	$1.7 \times 10^{-6}$
Melting point, (°C)	305
Decomposition temperature, (°C)	>700
Solubilities, (g/L)	
o-Dichlorobenzene	1.4
Chlorobenzene	0.72
Benzene	0.57
Chloroform	0.37
n-Octanol	0.05
Methanol	0.01
Acetone	0.11
Water	$2 \times 10^{-7}$

PCDD/PCDF之濃度表示方式主要有「總量」及「毒性當量」二種，總量濃度為各種衍生物之濃度分別求出再加總而得；毒性當量濃度係將具毒性之各種衍生物按其各別之毒性當量係數，轉換後再加得之，其中毒性當量係數的訂定主要以，毒性最強之2,3,7,8-TCDD(TEQ)為基準，其它衍生物則按其相對毒性強度以小數表示<sup>(14)</sup>。

### 三、PCDD/PCDF之生成機制

於垃圾焚化過程中，PCDD/PCDF之產生主要來自：1. 垃圾成分，2. 爐內形成，3. 爐外低溫再合成三方面，以下分別討論：

#### 1. 垃圾成分<sup>(14)</sup>：

一般家戶垃圾之成份本就相當複雜，加上普遍使用殺蟲劑、除草劑、防腐劑，甚至農藥及噴漆等有機溶劑，因此於垃圾中即可能含PCDD/PCDF有等物質。目前國內受限於採樣分析技術，且法規並未要求，故缺乏垃圾中PCDD/PCDF之成份資料，惟從國外實測值顯示（表4），每公斤之家戶垃圾中，PCDD/PCDF之含量約在11~255ng(I-TEQ)左右，其中以塑膠類之含量較高，達370ng(I-TEQ)。由於PCDD/PCDF之破壞分解溫度並不高（約750~800°C），若能保持良好的燃燒狀況，由垃圾本身所夾帶之PCDD/PCDF物質，在經過焚化後大部分應已破壞分解。

表4 德國家戶垃圾中PCDD/PCDF含量調查

項 目	含量(ng)
紙類	130
塑膠類	370
植物、纖維類	40
通過8mm篩輕質垃圾	180
全體家戶垃圾	11~255

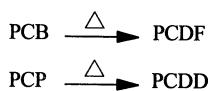
#### 2. 爐內形成：

垃圾化學成份中C、H、O、N、Cl等元素，於焚化過程中可能先形成部份不完全燃燒之碳氫化合物(C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>)。當C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>因爐內燃燒狀況不良（如氧氣不足，缺乏充分混合及爐溫太低等因素）而未及時分解為CO<sub>2</sub>與H<sub>2</sub>O時，可能與垃圾或廢氣中之氯化物（如NaCl、HCl、Cl<sub>2</sub>）結合形成PCDD/PCDF、氯苯及氯酚等物質。其中，氯苯及氯酚之破壞分解溫度較PCDD/PCDF高出約100°C左右，若爐內燃燒狀況不良，尤其在二次燃燒段內混合度不夠或停留時間太

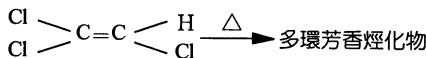
短，更不易將其去除而成爲PCDD/PCDF於爐外低溫再合成之前驅物質(precursor)。

關於PCDD/PCDF在燃燒中形成之反應機制尚在研究中，Czuczwa and Hites曾提出兩種說法<sup>(1)</sup>：1. PCDD/PCDF是因燃料中存在含氯的前驅物，經環化作用而生成。2. 亦可能爲燃料中存在的有機物與無機氯起反應而成。而下列則爲Hutzinger and Fiedler所提出的幾個較可能之PCDD/PCDF熱形成反應方程式<sup>(8)</sup>：

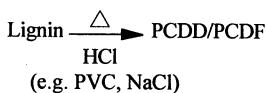
(1) 氯化芳香族前驅物



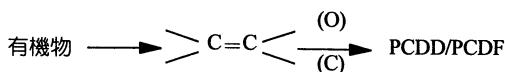
(2) 氯化脂肪族前驅物



(3) 天然前驅物之熱解氯化

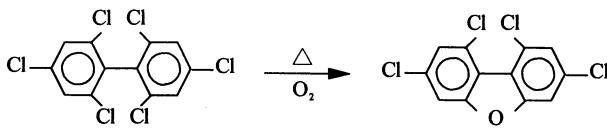


(4) 由C<sub>2</sub>形成



此外，焚化含PCBs的電容器、轉換器亦會產生PCDD/PCDF，但PCDD相對於PCDF的量少得多了。Erickson等學者曾指出，在675°C，8%過量氧氣的條件下，是PCBs轉變成PCDF的最佳狀況，不過不同的滯留時間(0.3~1.5sec)並不會影響PCDF的形成，大致可以以下列四個反應機構來說明PCBs轉變爲PCDF的過程<sup>(4)</sup>：

(1)失去Cl<sub>2</sub>

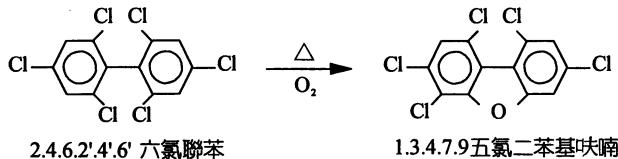


2,4,6,2',4',6' 六氯聯苯

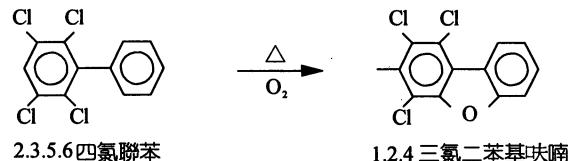
1,3,7,9 四氯二苯基呋喃

## 8 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

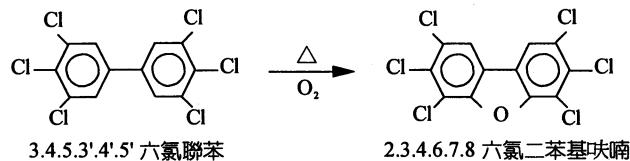
(2)失去HCl



(3)失去HCl



(4)失去H<sub>2</sub>



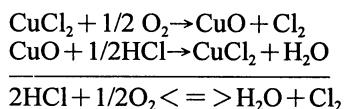
### 3. 爐外低溫再合成：

由於完全燃燒並不容易達成，氯苯、氯酚等前驅物質隨廢氣自燃燒室排出後，可能由廢氣中飛灰之碳元素所吸附，並在特定的溫度範圍(250~400°C，尤其在300°C時最顯著)，於飛灰顆粒所構成之活性接觸面上，被金屬氯化物(如CuCl<sub>2</sub>及FeCl<sub>2</sub>)催化反應生成PCDD/PCDF。此種再合成反應(De Novo synthesis)除須具備前述之特定溫度範圍、由飛灰所提供之碳元素，催化物質與活性接觸面及前驅物質外，廢氣中充分之氧含量與水份含量亦扮演著重要的角色。在典型的混燒式垃圾焚化爐中，因多是以過氧燃燒，且由於垃圾中之水份含量本即較其他燃料為高，再加上重金屬物質經燃燒揮發後多凝結於飛灰上，廢氣中亦含有多量之HCl氣體，故正巧提供了符合PCDD/PCDF再合成的環境，而此種再合成反應亦成為垃圾焚化廢氣中產生PCDD/PCDF之主要原因<sup>(14)</sup>。

一般焚化後的飛灰若在150~600°C加熱兩小時，發現具以下的變化：在小於200°C時，沒有變化；接近300°C，PCDD/PCDF的濃度可能增加，也可能減少；但在600°C後，PCDD/PCDF就完全被破壞了；若加入Cu發現反應更加迅速。本來在290~450°C溫度下燃燒氯酚及在550~650°C下焚化氯苯及PCBs會導致PCDD/PCDF的形成，意即在600°C下，PCDD/PCDF的分解速率較形成速率為慢。這個實驗結果顯示，飛灰與銅對PCDD/PCDF的分解作用具催化性質<sup>(5)</sup>。

在Hagenmaler等學者的實驗中，將飛灰以280°C燒兩小時，發現原本飛灰中PCDD/PCDF的總量減少，但就個別異構物觀察之，可見四氯取代的PCDD/PCDF增加了。於是他們提出假設：在此實驗條件下，去氯／氯化的反應發生於高氯取代的異構物轉變至低氯取代的PCDD/PCDF之過程中。為進一步證實之，他們加入大量的OCDD於飛灰及銅中，一樣的實驗條件，在280°C，五分鐘後，發現飛灰中99%的OCDD不見了，銅中99.9999%的OCDD被分解、代而取之的是低氯取代的PCDD/PCDF，可看出銅的催化作用更甚於飛灰(但對於八氯取代的 嘴(octa chloro di-benzo furans簡稱OCDF)而言，銅的催化作用明顯小於飛灰)。因此去氯／氯化的反應正說明了此一結果。另外，銅即使在120°C，二十小時的條件下，仍可催化OCDD去氯反應至93%<sup>(6)</sup>。

上述的實驗，可發現飛灰中PCDD/PCDF的總量減少了，但Vogg and Stieglitz卻發現在300°C下燃燒飛灰，PCDD/PCDF的量卻增加，其關鍵所在是氧供給的多寡，若所供應的氧恰為化學計量之氧量，那催化的作用似乎就沒有那麼明顯了。Deacon反應正好提供一個思考途徑<sup>(6)</sup>：



因此，假設在飛灰及銅的影響下，過量的氧造成CuCl<sub>2</sub>或其它的金屬氯化物形成Cl<sub>2</sub>，進而引起有機氯化物的產生，最後再形成PCDD/PCDF。Hagenmaler等曾以氮氣、空氣通過HCl的空氣驗證此一假設。

## 10 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

另外，Deacon此一反應機制暗示了一件事：在300°C的流動空氣下，PCDD/PCDF形成的主要來源並非一些前驅物的存在，而是一個再形成的合成反應發生了。藉著下面的實驗，可以清楚的了解此一事實：飛灰首先在一個密閉的管子中加熱至300°C，然後再轉至流動的空氣中。發現不只PCDD/PCDF被去氯分解，相同的，一些氯苯、PCBs、氯化萘化物一樣被去氯分解，且PCDD/PCDF總量增加；若飛灰先在300°C的流動空氣中加以處理，再移至密閉的管子中，很明顯的可以發現去氯／氯化反應的速率降低了，亦即在流動的空氣下，做飛灰熱處理降低了對去氯／氯化的催化作用<sup>(5,6)</sup>。

在氧量不足的條件下，飛灰在300°C的範圍內可以催化PCDD/PCDF去氯／氯化的分解作用；若置於過量氧氣的情況下，那麼Cl<sub>2</sub>的產生在PCDD/PCDF再形成的合成作用中扮演了一個重要的角色。不論是PCDD/PCDF的形成或分解的催化作用，都受到燃燒溫度、空氣的供給、燃料組成和飛灰中有機碳含量的影響，思之其條件，皆有助於我們減量PCDD/PCDF的形成<sup>(5,6)</sup>。

## 四、垃圾焚化廠PCDD/PCDF之濃度調查<sup>(14)</sup>

在國外曾進行於典型垃圾焚化廠之廢氣、灰燼（含灰渣與飛灰）及廢水中，PCDD/PCDF濃度之實廠調查。如表所5示，在廢氣方面，PCDD/PCDF於燃燒室內之濃度並不高，經鍋爐進入廢氣處理設施前濃度達到最高（可能已發生了爐外再合成現象），最後通過空氣污染防治設備時再去除一部分；在灰燼方面，因PCDD/PCDF多吸附在飛灰上故濃度較高，至於在灰渣內，由於PCDD/PCDF之含量本較低，且灰渣重量大，故PCDD/PCDF每克之單位含量甚低；在廢水方面，無論於出渣器或洗煙廢水內，PCDD/PCDF之濃度差異不大。

此外，針對混燒式都市垃圾焚化廠應用於不同廢氣處理流程時，其PCDD/PCDF之去除效率亦經調查結果，如表6所示。由該表得知，若廢氣進入集塵設備內引發“爐外低溫再合成”現象，使得PCDD/PCDF之去除效率降為

負值。而且對於PCDD/PCDF而言，袋濾式集塵器較靜電集塵器去除效果佳，其主要原因為：濾袋表面的飛灰層能協助吸附去除氣中之PCDD/PCDF，在理論上，廢氣通過濾袋之溫度愈低、速度愈慢，其效果愈佳。

表5 德國垃圾焚化廠PCDD/PCDF含量調查

採樣分析地點		次 數	單 位	平 均 值	範 圍 值
廢 氣	燃燒室內	12	ng/m <sup>3</sup>	1.4	0.5~6
	未處理廢氣	62	ng/m <sup>3</sup>	14	4~39
	ESP出口廢氣	33	ng/m <sup>3</sup>	9	2~84
	處理後廢氣	89	ng/m <sup>3</sup>	5	0.2~63
灰 渣	灰渣	14	ng/g	0.004	0.0006~0.01
	灰渣+ESP飛灰	19	ng/g	0.6	0.38~0.83
	鍋爐飛灰	25	ng/g	0.2	0.1~0.8
	ESP飛灰	54	ng/g	4	1~28
	ESP飛灰+反應物	19	ng/g	2	1~4
	BF上粉塵餅	11	ng/g	6	2~31
廢 水	出渣器廢水	6	ng/L	9	1~98
	洗煙廢水	22	ng/L	7	1~106

表6 混燒式都市垃圾焚化廠PCDD/PCDF去除效率調查

廠 名	廢氣處理流程	集塵器進口溫度 (°C)	集塵器進出口濃度(ng/Nm <sup>3</sup> )		去除效率 (%)
			進口	出口	
Dayton	ESP	279	214	14,500	—
North Andover	ESP	313	245	362	—
Peekskill	ESP	215	11,432	9,570	15.4
Pinellas	ESP	280	54	100	—
Quebec	DI+FF	204	1,638	7.33	99.6
Quebec	DI+FF	140	1,176	0.49	99.9
Quebec	DI+FF	121	1,007	ND	100.0
Quebec	DI+FF	110	456	2.43	99.5
Millbury	SD+ESP	123	170	59.2	64.3
Biddford	SD+FF	137	903	4.38	99.5
Commerce	SD+FF	132	545	4.73	95.9
Mid Connecticut	SD+FF	133	1,019	0.66	99.9
Quebec	SD+FF	140	2,311	1.26	99.9

## 12 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

### 五、世界各國焚化廢氣中PCDD/PCDF之管制標準<sup>(14)</sup>

PCDD/PCDF對人體之毒性究竟有多大一直是個爭議的話題，以美國為例，PCDD/PCDF對人體之影響因缺乏流行病學之調查資料可茲佐證，故EPA僅將其歸類為Group B2之致癌性物質(對動物充分致癌，但對人體缺乏適當或沒有流行病學證據)較Group B1(對動物充分致癌，但對人體之流行病學證據有限)及Group A(充分流行病學研究證實致癌)之程度為低，但世界上先進國家對PCDD/PCDF之管制卻不敢稍有輕忽，多已先後制訂管制標準，由表7可以看出排放標準相當嚴格，部份國家甚至已要求降低至檢測極限0.1ng/Nm<sup>3</sup>之程度。為檢測如此微量濃度，應具備優良的採樣分析技術與品保、品質控制制度，尤其在儀器分析方面，因純化處理(clean-up)相當困難，亦造成每個樣品的採樣分析費用頗為高昂（約為新台幣十萬至二十萬元間）。

目前國內在“固定污染源空氣污染物排放標準”及“廢棄物焚化爐空氣污染物排放標準”中均尚未訂定PCDD/PCDF之管制標準，僅由國立中山大學受環保署委託於82年6月間制定之“燃燒易生特殊有害健康之物質應有之空氣污染防治設備及操作規範(草案)”中，初步建議新設污染源之排放標準應在0.5ng/Nm<sup>3</sup>(10%O<sub>2</sub>)以下，惟到底是應訂定總量濃度標準或是毒性當量濃度標準亦見仁見智；以美國為例，即考慮可能因進一步的“危險性評估”而影響了目前採用之毒性當量係數，故以總量濃度加以管制，但在歐洲及日本則仍多以毒性當量濃度來管制。此外，因為PCDD/PCDF與爐內之不完全燃燒有關，且PCDD/PCDF之採樣分析技術複雜，費用高昂，不可能經常進行，故亦有人建議以廢氣中CO濃度作為PCDD/PCDF之替代性指標，管制了CO即多少管制了PCDD/PCDF，且CO得以NDIR技術連續監測，更為方便，但必須注意CO濃度與PCDD/PCDF濃度間之正比關係(如圖1)，且僅在廢氣中具充分過量氧氣存在的條件下方成立；事實上，因CO非有機性化合物，CO濃度的高低較適合代表爐內的燃燒情況是否優良，而且CO濃度也僅間接反應了爐內形成之PCDD/PCDF，而未涵蓋爐外低溫形成之PCDD/PCDF，故建議輔以連續監測廢氣中之總碳氫化合物(THC)濃度，並制定管制標準，與CO濃度共同作為替代性管制指標，或許較能反應廢氣中PCDD/PCDF之實際濃度。

表7 世界各國焚化爐廢氣中PCDD/PCDF之排放規定

國名	排放濃度規定	稀釋度	容許攝取量
瑞典	2378-TCDD,TEQ(Eadon) 既設爐 0.5~2 ng/Nm <sup>3</sup> 新設爐 0.1 ng/Nm <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> =10%	5pg/kg/D
丹麥	2,3,7,8-TCDD,TEQ(Eadon) 1 ng/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> =10%	1pg/kg/D
挪威	2,3,7,8-TCDD,TEQ(Eadon) 2 ng/Nm <sup>3</sup>	—	4pg/kg/D
荷蘭	2,3,7,8-TCDD,TEQ(TEQ) 0.1 ng/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> =11%	1pg/kg/D
德國	2,3,7,8-TCDD,TEQ(BGA) 0.1 ng/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> =11%	—
奧地利	2,3,7,8-TCDD,TEQ(Eadon) 0.1 ng/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> =11%	—
義大利	PCDDs+PCDFs 0.01 mg/Nm <sup>3</sup> TCDD+TCDF 0.05 mg/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> =10%	10pg/kg/D
加拿大	2,3,7,8-TCDD,TEQ(I-TEF) 0.5ng/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> =11%	—
美國	新設爐 250t/d以上 PCDDs+PCDFs 5~30 ng/Nm <sup>3</sup> 250t/d以下 PCDDs+PCDFs 75 ng/Nm <sup>3</sup> 既設爐 250t/d以上 PCDDs+PCDFs 5~30 ng/Nm <sup>3</sup> 220~250t/d PCDDs+PCDFs 125~30 ng/Nm <sup>3</sup> 220t/d以下 PCDDs+PCDFs 500 ng/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> =7%	1pg/kg/D
日本	新設連續爐 2,3,7,8-TCDD,TEQ(I-TEF) 0.5 ng/Nm <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> =12%	100pg/kg/D (1984年會議暫定值)

## 六、PCDD/PCDF之控制方式及比較

欲處理含PCDD/PCDF之有害廢棄物可採用熱處理技術及非熱處理技術<sup>(13)</sup>。

## 14 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

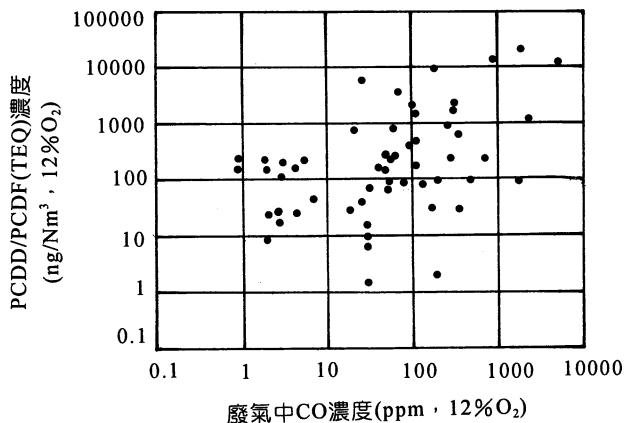


圖1 廢氣中CO濃度與PCDD/PCDF(TEQ)間關係

熱處理技術利用高溫(大於1,000°C)分解破壞PCDD/PCDF，依據美國EPA之規定，應達到破壞去除率(DRE)99.999%，大部分之熱處理技術已證明對PCB有良好之DRE，但只有三種處理技術曾實驗驗證對PCDD之DRE達到99.999%以上，見表8所示。

非熱處理技術係利用化學方式轉換PCDD/PCDF之結構，使形成毒性較小之化合物，但因有二次污染物，需要更進一步的處理，目前此技術較不被普遍採用，其去除率如表8所示。

為成功地控制由焚化所產生之PCDD/PCDF，可由“避免焚化含PCDD/PCDF物質”、“減少爐內形成”及“避免與去除爐外低溫再合成”三方面著手<sup>(14)</sup>。

其中，避免焚化含PCDD/PCDF物質及含氯成分高之物質(如PVC塑膠等)，理論上應為治本之道，但垃圾之來源廣，成份控制困難，於實務上不可能完全禁絕該等物質，故仍需考量後續之控制方式。

在“減少爐內形成”方面，主要即為達到完全燃燒的目標，不僅分解破壞垃圾內既有之PCDD/PCDF，亦避免氯苯、氯酚等前驅物質產生。欲達到此目標，於燃燒室之設計上，應訂定適當的爐體熱負荷以保持足夠的燃燒溫度；爐

表8 PCDD/PCDF之處理技術

熱處理技術	破壞去除率(DRE)
固定式旋轉窯	>99.9999%(PCB)
移動式旋轉窯	>99.9999%(PCB)
液體噴注式焚化爐	>99.9999%(PCB)
流體化床式焚化爐	>99.9999%(PCB)
高溫流體破壞	>99.999%(TCDD)
紅外線焚化	>99.9999%(TCDD)
超臨界氧化	>99.99%(PCB) , >99.9999%(TCDD)
電漿熱解	>99.9999%(PCB)
非熱處理技術	去除率
溶劑萃取	60~90%(TCDD)
固定化	—
UV光解	>98.7(TCDD)
化學去氯	99.95%(TCDD)
生物轉化	50~60%(2,3,7,8-TCDD)
碳吸附	—

床下一次空氣的分配應至少分為四階段，且為可調整式，以因應乾燥段、燃燒段與後燃燒段不同燃燒空氣量及預熱溫度的需求；爐床上之二次空氣量要足夠（如全部空氣量之40%），且應配合爐體形狀於混合度最高度處（如Bull Nose上方）噴入，噴入的壓力亦需能足夠穿透及涵蓋噴入點爐體之橫斷面，以增加混合效果；垃圾與廢氣之流向最好為同向以避免於乾燥段部份已揮發之物質未經完全燃燒即短流釋出；以及於高溫段爐室體積應足夠以確保廢氣有足夠的停留時間等。另外在操作上，應確保廢氣中具有適當的過量氧氣濃度（6~12%，太高恐爐溫不足，太低恐燃燒需氧量不足）；以及於啟爐、停爐與爐溫不足時、應確實啟動助燃器達到既定之爐溫等。至於在監測控制上，CO濃度（代表燃燒情況）、O<sub>2</sub>濃度、廢氣溫度、蒸氣量（代表負荷狀況及是否有顆粒狀物過

## 16 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

度負荷等均應連續監測以掌握燃燒狀況，並藉自動燃燒控制系統(ACC, Automatic Combustion Control)回饋控制垃圾之進料量、爐床移動速度、空氣量、一次空氣溫度等操作參數以達到完全燃燒的目標，然而此種控制燃燒的方式亦會促使NOx濃度升高而產生副作用，例如當使用燃燒控制法脫硝時，廢氣中之PCDD/PCDF(或CO)濃度便會隨之升高（圖2），其原因之一為脫硝所需之低氧燃燒會使爐內燃燒效率較差，此外由於爐內蓄熱增加提高了鍋爐出口廢氣溫度，亦可能促使PCDD/PCDF於後接之集塵設備內再合成，故欲同時控制PCDD/PCDF及NOx時，應先以燃燒控制法來降低由爐內形成之PCDD/PCDF及其前驅物質，再應用於爐內噴入NH<sub>3</sub>或尿素之無觸媒脫硝系統(SNCR)或於空氣污染防治設備末端加裝觸媒脫硝系統(SCR)來降低可能增加之NOx濃度。

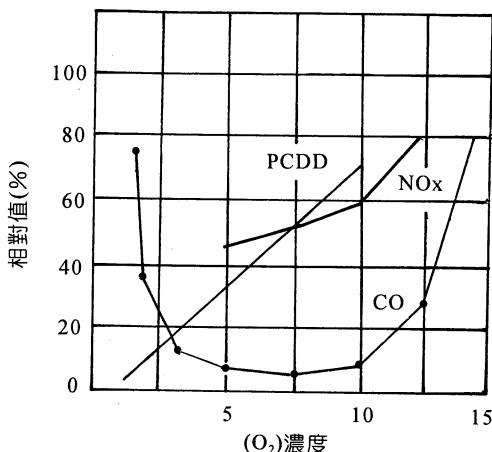


圖2 廢氣中CO、NOx、PCDD與O<sub>2</sub>間關係

在避免與去除爐外低溫再合成方面，由於目前大多數大型混燒式垃圾焚化廠均設有鍋爐回收熱能，廢氣於鍋爐出口之溫度大約在220~250°C左右，故前述之PCDD/PCDF爐外再合成現象，應多發生在鍋爐內(尤其在節熱器的部位)，若欲避免此再合成現象發生，有君建議於廢氣溫度在400°C左右之範圍噴入胺類物質(如Triethylamines及Triethanolamines)，一方面優先與廢氣中之HCl反應減少CnHm與HCl反應形成前驅物質的機會，另一方面亦可毒化促使PCDD/PCDF再合成之催化物質，惟此種胺類物質可能對鍋爐管壁腐蝕，形成

之NH<sub>4</sub>Cl亦可能產生白煙現象；此外，若願意犧牲蒸氣量或發電量，亦得將廢氣於鍋爐之出口溫度提高，以避開PCDD/PCDF再合成的溫度區域，再利用後接之高溫靜電集塵器去除提供活性接觸面之飛灰及以SCR催化分解廢氣中PCDD/PCDF及其前驅物質，最後再以急冷塔冷卻廢氣溫度後導入後續之空氣污染防治設備中。

若估計廢氣中仍存在有PCDD/PCDF物質，具其濃度無法達到放管制標準時，則必須於空氣污染防治設備上再尋求可行的去除方法。在乾式處理流程中（如乾式或半乾式洗煙塔與靜電集塵器或袋濾式集塵器的組合），最簡單的方法為噴入活性碳粉或焦碳粉吸附去除廢氣中之PCDD/PCDF，噴入的位置依集塵設備的不同而有所改變，當使用袋濾式集塵器時，因濾袋能提供吸附物較長之停留時間，故將活性碳或焦碳粉直接噴入集塵器前之煙道內即可，吸附作用則發生在濾袋表面；另當使用靜電集塵器時，因無如濾袋般停滯吸附物之功效，故噴入點應提前至洗煙塔內（或其前煙管內）以爭取吸附作用時間；活性碳粉雖然單價較高，但因其活性大用量較省，且已以蒸汽活化安全性高，同時對汞金屬亦具較優之吸附功能，故應為較佳的選擇。

藉吸附作用去除PCDD/PCDF的方法，除活性碳粉噴入法外，亦可直接於袋濾式集塵器後加設一座固定床之焦碳（或活性碳）吸附過濾器；惟因過濾之速度慢(0.1~0.2m/s)，體積需求甚大，使用焦碳濾層時亦有自然的危險，故實際應用時較為困難。

在濕式處理流程中（如靜電集塵器與濕式洗煙塔之組合），因濕式洗煙塔多僅扮演吸收酸性氣體的角色，且因PCDD/PCDF之水溶性甚低，故其去除功效不大；但於循環的洗滌液中，氯離子濃度持續累積，造成毒性較低之PCDD/OCDF（毒性僅為2,3,7,8-TCDD之千分之一）佔有率較高，故亦不失為一種控制PCDD/PCDF毒性當量濃度的方法（對總量濃度或許影響不大），另若欲進一步將其去除，可於洗煙塔之低溫段加入驅除劑(dioxin-scavenging additives)，惟此種控制方式雖已有成功的應用實例，仍需進行進一步的研究確定。此外，無論於廢氣乾式處理流程或濕式處理流程中，若有需要可於流程末端選擇性地增加觸媒塔(SCR)以分解去除殘餘之PCDD/PCDF，同時亦可達到脫硝的目的。惟廢氣進入SCR時需再加熱至350°C左右，較耗損能源，且SCR之空間需求亦大。

## 18 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

上述PCDD/PCDF之控制方式及各種控制方案之優缺點比較，整理如表9。經綜合研判，以GCP(good combustion practice)+半乾式洗煙塔+活性碳噴入+袋濾式集塵器之組合較佳，不僅於歐洲地區已有數座成功的應用實績，增加之初設費用亦不高，故無論於既設廠或新設廠，於需要時可建議採用。

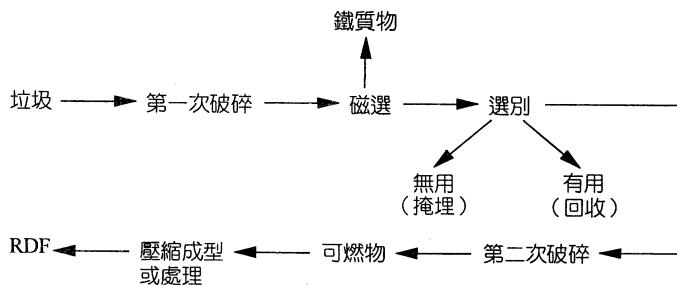
表9 各種控制方案之優缺點比較

控制方式	優 點	缺 點
1.GCP + 高溫 ESP(400°C ) +SCR (選擇性)+急冷塔 +酸性氣體去除設備	1.避免PCDD/PCDF再形成。 2.理論上防制效果優良。 3.若採用SCR可用時去除NOx(脫硝)。	1.因提高鍋爐出口廢氣溫度，而減少熱能回收及發電效益。 2.若採用SCR，其費用較高昂，所需空間亦大。 3.因廢氣溫度較高，急冷塔體積需求較大。 4.必要時急冷塔後仍需裝置控制PCDD/PCDF之其他設備。
2.GCP + 半乾式洗煙塔 + 活性碳粉(或焦碳粉)煙道噴入 + 袋濾式集塵器	1.配合半乾式洗煙塔及袋濾式集塵器之既有組合，加裝活性碳噴入設備容量。 2.活性碳噴入設備之費用不高且空間需求不大。 3.併吸附去除廢氣中之重金屬物質。 4.已具多座應用實績。 5.除因噴入活性碳粉增加廢氣中顆粒狀物質之濃度外，並不需為去除PCDD/PCDF而調整既有流程中之控制參數(如廢氣於鍋爐出口溫度)及設備容量(如抽風機、鍋爐、發電機等)。	1.增加由袋濾式集塵器所蒐集之飛灰量(含反應物及未反應物)。 2.雖然PCDD/PCDF為低水溶性，仍應小心處置飛灰避免二次污染。 3.當採用焦碳粉時，應注意使用與貯存時之安全。
3.GCP + 半乾式洗煙塔 + 袋濾式集塵器 + 焦碳(或活性碳)吸附過濾器	1.不會增加飛灰量。 2.併吸附去除廢氣中之重金屬物質。 3.廢氣進入吸附過濾器前已去除酸性氣體及煙塵，可保留濾層較高之吸附活性。 4.不必調整廢氣於鍋爐出口之條件，不損失能源回收效益。	1.增加流程之壓力降，需擴大抽風機容量，增加耗電量。 2.飽和之吸附濾層應做適當處置。 3.小心控制廢氣進入焦碳濾層之溫度，以免引燃。 4.加設吸附過濾器，廠房空間需求較大。
4.靜電集塵器 + 濕式洗煙塔(加入驅除劑) + 再加熱器及SCR(選擇性)	1.改良既有濕式洗煙塔對PCDD/PCDF之去除功效。 2.僅需添加驅除劑，設備簡單，初設費用低。	1.於濕式洗煙塔內僅降低PCDD/PCDF之I-TEQ，對PCDD/PCDF總量濃度之降低成功恐有限。 2.若採用SCR，需藉再加熱器昇高洗煙塔出口廢氣溫度，降低能源回收效益。 3.若採用SCR，其費用較高昂所需空間亦大。

## 七、實例介紹<sup>(9)</sup>

以一般工廠而言，若為了PCDD/PCDF的去除而再加裝空氣污染防治設備，必須投入大量的經費，此方案較不易實行。故Mcgrath等學者在一模型焚化爐中，燃燒垃圾衍生燃料(refuse derived fuel,簡稱RDF)進行實驗，希望能藉著控制焚化爐的操作參數，而達到改善PCDD/PCDF排放之目的。

RDF之簡易製程如下：



可做為火力發電廠或工廠之輔助燃料。

實驗所採用之焚化爐及進流流程圖如圖3、4所示。其中，RDF之組成成分為一定(C:26.4%、H:3.4%、O:27.3%、Cl:1.6%、H<sub>2</sub>O:36.2%、Ash:5.1%，另再加入CuO: 1.5%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.0%、SiO<sub>2</sub>: 1.2%以為催化PCDD/PCDF形成之用)，以避免組成成分所造成之誤差。在實驗中，總空氣流量保持一定，以減少進流氣體流速所造成之變異性，RDF進料後與天然氣共燃燒，經冷卻後於下風處以MM5採樣系統收集樣品分析，採樣點之溫度約349°C ~ 427°C；將第一個採樣品之濾紙保持於121°C，此採樣後之分析結果視為爐內形成之PCDD/PCDF；第二個採樣口之濾紙保持於299°C，此採樣後之分析結果視為爐外再合成之PCDD/PCDF。

作者改變下列參數以觀察PCDD/PCDF之濃度變化：

### 1. 採樣時間及溫度

採樣一小時之分析結果發現，在299°C下所收集到之PCDD/PCDF濃度比在121°C下收集者高約8~20倍(如圖5所示)；也就是說爐外再合成所產生之PCDD/PCDF遠較爐內形成所產生之PCDD/PCDF多。

## 20 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

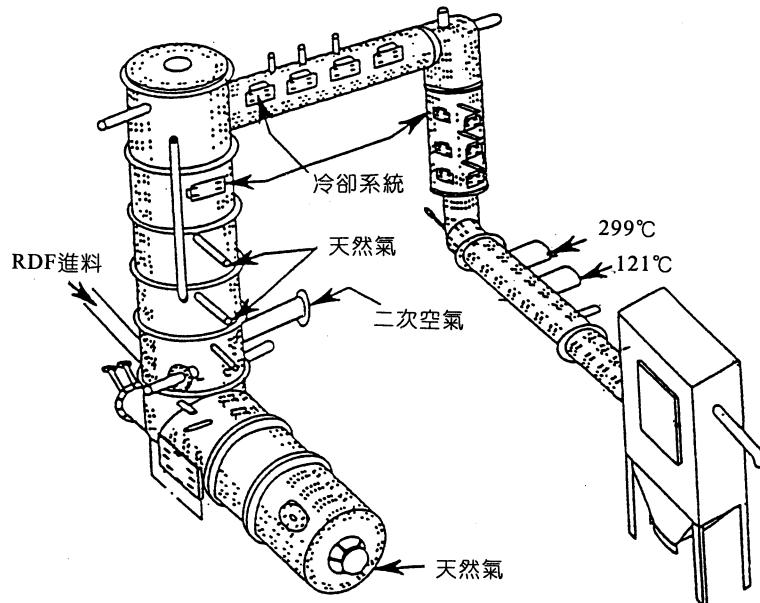


圖3 RDF焚化爐構造圖

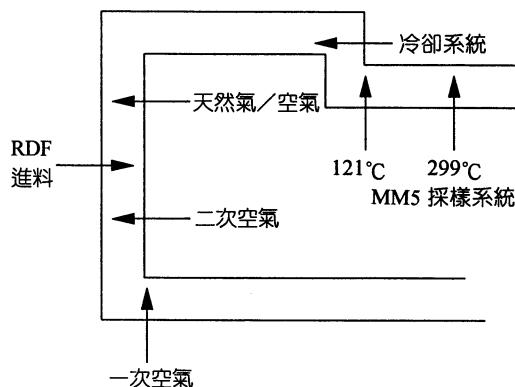


圖4 RDF進流流程圖

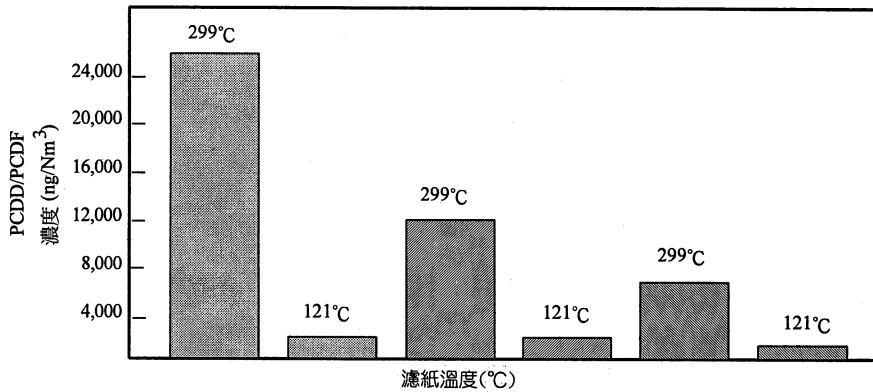


圖5 PCDD/PCDF濃度與濾紙溫度的關係

## 2. PCDD/PCDF之氣固相濃度探討

作者針對微顆粒、小顆粒、大顆粒以及氣相中PCDD/PCDF之含量加以比較，其結果如圖6所示。於299°C下，超過45%之PCDD/PCDF存在於氣相之中；而121°C下，僅10%之PCDD/PCDF存在於氣相中。另一方面，121°C時微顆粒與大顆粒中PCDD/PCDF之含量相差不多，並無優勢之分；但於299°C下，微顆粒及大顆粒中所含之PCDD/PCDF量分別是在121°C下的三倍及十倍，可見大顆粒對爐外再合成所產生之PCDD/PCDF中佔了較重要之地位。

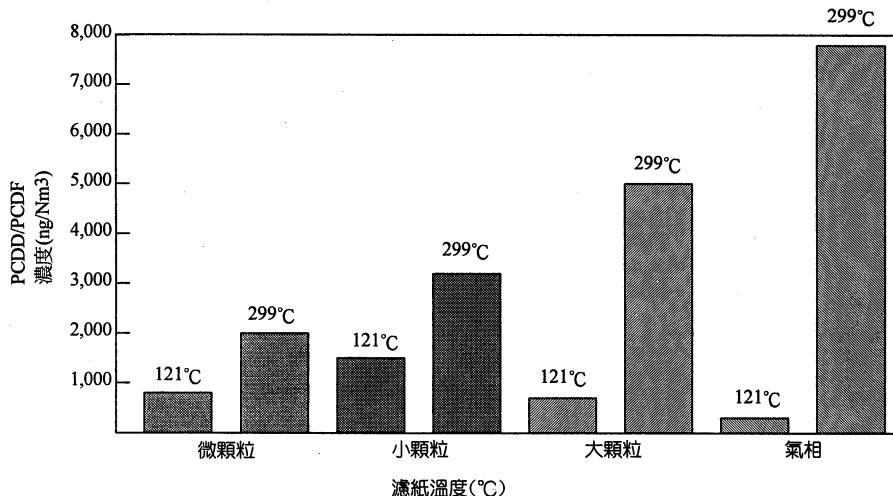


圖6 PCDD/PCDF濃度之氣固相分佈

### 3.RDF負荷量

在實驗中，作者也採用full load之100%，85%，80%（其中，full load係指RDF進料率為540kBTU/hr），以觀察PCDD/PCDF在不同的RDF負荷量時，其濃度的變化情形，其結果如圖7所示。由圖中可發現，當負荷量減少20%，PCDD/PCDF的排放量降低了三倍左右，這可能是由於減少負荷量使得可轉化為PCDD/PCDF之前驅物減少之故；又進料速率穩定時（為full load進料率）較不穩定進料率（由460kBTU/hr漸增至860kBTU/hr）所排放之PCDD/PCDF為低，這可能是由於不穩定進料率的情形下，因氧濃度不足（即進料率大於full load時）而使得燃燒效率下降，致使含有PCDD/PCDF前驅物之未完全燃燒的RDF顆粒增加，使得排放濃度增加。

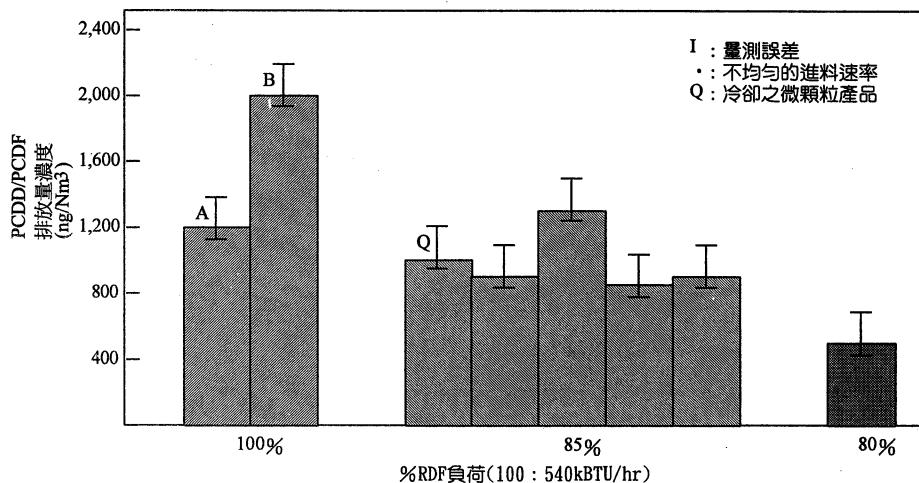


圖7 RDF負荷與PCDD/PCDF排放量之關係

### 4.加入天然氣共燃燒

加入天然氣共燃燒將增加溫度及自由基的形成，而加速PCDD/PCDF前驅物之破壞，使得PCDD/PCDF之排放量降低。加入天然氣共燃燒與降低RDF負荷量在意義上是近似的，由圖8我們可以看出，隨著加入之天然氣之增加，PCDD/PCDF之排放量跟著減少，但加入之天然氣為30%的RDF負荷量時，因過量空氣與燃燒溫度之trade-off作用，而使得整個反應不穩定。

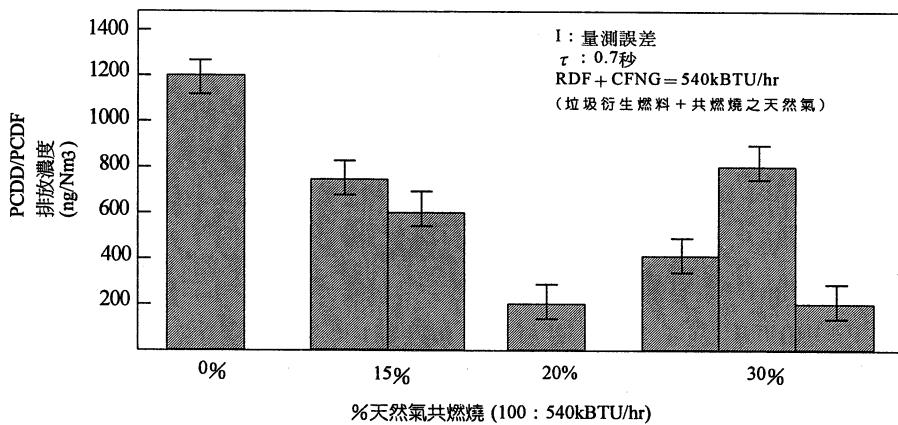


圖8 天然氣共燃燒與PCDD/PCDF排放之關係

依據上述實驗結果，Mcgrath等學者對控制PCDD/PCDF之排放提出了幾點建議：

1. 縮短飛灰於238°C ~ 349°C溫度下之滯留時間，以避免爐外再合成作用。
2. 降低飛灰再飛揚及提高含碳化合物之燃燒效率。
3. 降低RDF之負荷及避免進料速率的變動。
4. 加入天然氣共焚化。

## 參考文獻

1. Czuczwa, J. M. and Hites, R.A., "Environmental Fate of Combustion Generated Polychlorinated Dioxins and Furans", ES&T, Vol.18, No.6, p.444~450, 1984.
2. Czuczwa, J. M. and Hites, R.A., "Airbone Dioxins and Dibenzofurans: Sources and Fates", ES&T, Vol.20, No.2, p.195~200, 1986.
3. Eltzer, B. D. and Hites, R.A., "Polychlorinated Dibenzo p-Dioxins and Dibenzofurans in the Ambient Atmosphere of Bloomington, Indiana", ES&T, Vol.23, No.11, p.1389~1395, 1989.
4. Erickson, M. D.; Swanson, S. E.; Flora, J. D.; Jr. and Hinshaw, G.D., "Polychlorinated Dibenzofurans and Other Thermal Combustion Products from

## 24 廢棄物燃燒系統中PCDD/PCDF形成機制及控制方法

- Dielectric Fluids Containing Polychlorinated Biphenyls", ES&T, Vol.23, No.4, p.462~470, 1989.
- 5.Hagenmaler, H; Kraht, M; Brunner, H and Haag. R., "Catalytic Effects of Fly Ash from Waste Incineration Facilities on the Formation and Decomposition of Polychlorinated Dibenz-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans", ES&T, Vol.21, No.11, p1080~1084, 1987.
- 6.Hagenmaler, H; Kraht, M; Brunner, H and Haag. R., "Copper-Catalyzed Dechlorination/Hydrogeneration of Polychlorinated Dibenz-p-Dioxions, Polychlorinated Dibenzofurans and Other Chlorinated Aromatic Compounds", ES&T, Vol.21, No.11, p.1085~1088, 1987.
- 7.Hans-Rudolf Buser, "Polybrominated Dibenzofurans and Dibenz-p-Dioxins: Thermal Reaction Products of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants", ES&T, Vol.20, No.4, p.404~408, 1986.
- 8.Hutzinger. O. and Fiedler. H., "Sources and Emissions of PCDD/PCDF", Chemosphere, Vol.18, No.1~6, p.23~32, 1989.
- 9.Mcgrath, T.P.; Seeker, W. R. and Chen, S.L., "Pilot Scale Studies on PCDD/PCDF Formation and Control in Municipal Waste Combustion Systems", Combust. Sci. and Tech, Vol.85, p.187~201, 1992.
- 10.Moreno Berllncioni and Alessandro di Domenico, "Polychlorodibenzo-p-dioxins and Polychlorodibenzofurans in the Soil near the Municipal Incineration of Florence, Italy", ES&T, Vol.21, No.11, p.1063~1068, 1987.
- 11.Smith, R.M.; O'Keefe, P.W.; Aldous, K.M.; Valente, H.; Connor, S. P. and Donnelly, R. J., "Chlorinated dibenzofurans and Dioxins in Atmospheric Samples from Cities", ES&T, Vol.24, No.10, p.1502~1506, 1990.
- 12."Analysis of Polychlorinated Dioxins and Furans", ES&T, critical review, Vol.18, No.3, p.78A~90A, 1984.
- 13.Freeman, H. M. "Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal", McGraw-Hill Book Company, p4.25~4.34, 1989.
- 14.孫世勤， “都市垃圾焚化廠廢氣中PCDD/PCDF之控制方式” ，第十屆空氣污染控制技術研討會，p.509~516，1993。
- 15.Vogg. H. and Stieglitz. L., "Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash From Municipal Incinerators", Vol. 15, No.9-12, P.1373-1378, 1986.